

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-111224

(43)Date of publication of application : 28.04.1997

---

(51)Int.Cl.

C09K 3/00  
C09K 3/00  
C11D 7/32  
H01L 21/304

---

(21)Application number : 08-229441

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEM CORP

(22)Date of filing : 13.08.1996

(72)Inventor : MORINAGA HITOSHI  
FUJISUE MASAYA

---

(30)Priority

Priority number : 07230700 Priority date : 17.08.1995 Priority country : JP

---

(54) SURFACE-TREATING COMPOSITION AND SURFACE-TREATMENT OF  
SUBSTRATE USING THE COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a composition effective for preventing the contamination of a substrate surface with metallic impurities transferred from a surface-treating composition and capable of stably forming an extremely clean substrate surface and provide a treating method using the composition.

SOLUTION: This composition contains a complexing agent as a metal deposition preventing agent in a liquid medium. The complexing agent is composed of (A) one or more compounds selected from complexing agents having a cyclic skeleton in the molecular structure and having one or more OH groups and/or O- groups bonded to the carbon atom constituting the ring (e.g. thyon or catechol) and (B) one or more compounds selected from complexing agents having one or more nitrogen atoms as donor atoms in the molecular structure (e.g. quinolinol or EDTA).

---

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 28.04.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 17.06.2003

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or

application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against  
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] In the surface treatment constituent which contains a complexing agent as a metal adherent in a liquid medium this complexing agent The complexing agent which has the OH radical and/or one or more O-radicals which were combined with the carbon atom which has an annular frame in the molecular structure, and constitutes this ring, (A group) And (B group) the surface treatment constituent characterized by consisting of a complexing agent respectively chosen from each group of a complexing agent which has one or more nitrogen atoms which are donor atoms in the molecular structure at least one sort.

[Claim 2] The surface treatment constituent according to claim 1 with which the complexing agent which has one or more nitrogen atoms which are donor atoms in said B group is characterized by having at least one sort of coordination radicals chosen from the amino group, an imino group, a nitrilo group (the 3rd nitrogen atom), a thiocyanate radical, the hydroxy amino group, a hydroxyimino group, a nitro group, a nitroso group, a hydrazino radical, a hydrazono group, a hydrazo radical, azo, an AZOKISHI radical, a diazonium radical, and an azide radical.

[Claim 3] It is the surface treatment constituent according to claim 1 or 2 which the complexing agent of said A group has an OH radical and/or at least two O-radicals, and is characterized by the complexing agent of B group having an iminocarboxylic acid radical or a heterocycle type polycyclic amino group.

[Claim 4] A surface treatment constituent given in claim 1 characterized by the content of a metal adherent being 10-7 - 2 % of the weight thru/or any 1 term of 3.

[Claim 5] The surface treatment constituent according to claim 1 characterized by a solvent object being an alkaline water solution.

[Claim 6] The surface treatment constituent according to claim 5 characterized by for an alkaline water solution containing ammonia and a hydrogen peroxide, and changing.

[Claim 7] The surface treatment approach of the base characterized by carrying out surface treatment of a base to any 1 term of claims 1-6 using the surface treatment constituent of a publication.

[Claim 8] The surface treatment approach of the base according to claim 7 characterized by a base being a semi-conductor substrate.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the surface treatment approach of a base of having used a surface treatment constituent and it. More, in case surface treatment of a base is performed using the surface treatment constituent which uses a solvent object as a principal component at a detail, contamination by the metal impurity from the surface treatment constituent to a base front face is prevented, and it is related with the surface treatment approach of the base using the surface treatment constituent and it which can attain a stable very pure base front face.

[0002]

[Description of the Prior Art] The demand to defecation on the front face of a substrate currently used for the device is still severer with high integration of a VLSI and the various devices represented by TFT liquid crystal etc. There is contamination by various matter to bar defecation, and the electrical characteristics of a device are degraded, and contamination according to a metal also especially in the inside of contamination needs to reduce the concentration of the metal impurity in the substrate front face in which a device is formed as much as possible, in order to prevent this degradation. Therefore, generally washing a substrate front face with a cleaning agent is performed.

[0003] Conventionally, generally water solutions, such as water, electrolysis ion water, an acid, alkali, an oxidizer, and a surfactant, or an organic solvent is used for this kind of cleaning agent. In order to prevent the reverse contamination by the metal impurity from a cleaning agent to a substrate with the washing engine performance excellent in the cleaning agent, it is required that the high impurity concentration in a cleaning agent should be very low level. In order to fill this demand, high grade-ization of the chemical for semi-conductors used for washing was promoted, and the metal high impurity concentration contained in the chemical immediately after purification has reached even level with difficult detection in current analytical skill. thus -- although the impurity in a cleaning agent has reached even level with difficult detection -- yet -- quantity -- the thing with the difficult achievement on the pure front face of a base is because it is not avoided that the metal impurity removed from the substrate pollutes cleaning agent itself in a cleaning tank. That is, the metal impurity once desorbed from the base front face mixes into a cleaning agent, a cleaning agent is polluted, and it is for a metal impurity to adhere to a substrate from the polluted cleaning agent (reverse contamination).

[0004] In the semi-conductor washing process, washing (SC-1 washing) (RCA Review, p.187-206, June (1970), etc.) by the [ammonia + hydrogen-peroxide + water] solution is used widely. This washing is usually performed at 40-90 degrees C, and use is usually (30-% of the weight aqueous ammonia) presented as a presentation ratio in a solution about : (31-% of the weight hydrogen peroxide solution):(water) = 0.05:1:5-1:1:5. However, this cleaning method has the problem of adhering to a substrate front face and reverse-polluting, when metals, such as Fe, and aluminum, Zn, nickel, recognize ultralow volume existence into a solution, while it has high particle removal capacity and organic substance removal capacity. For this reason, in a semi-conductor washing process, after [ammonia + hydrogen-peroxide + water] solution washing, washing by acidic cleaners, such as [hydrochloric-acid + hydrogen-peroxide + water] solution washing (SC-2 washing), was performed, and the metal contamination on the front face of a substrate is usually removed. So, in the washing process, in order are efficient and to acquire the high clean surface stably, the technique of

preventing this reverse contamination was searched for.

[0005] Furthermore, the problem on which the metal impurity in liquid adheres to a substrate front face poses a big problem in the substrate surface treatment process at large which uses solutions, such as alkali etching of not only a washing process but a silicon substrate, and an etching process by the rare fluoric acid of silicon oxide. At a rare fluoric acid etching process, if noble-metals impurities, such as Cu and Au, are in liquid, it will adhere to a silicon front face and the electrical characteristics of devices, such as carrier life time, will be degraded remarkably. Moreover, at an alkali etching process, if trace element impurities, such as Fe and aluminum, are in liquid, these will adhere to a substrate front face easily, and will have a bad influence on quality. Then, the technique of preventing this contamination in the surface treatment process by the solution is also searched for strongly.

[0006] In order to solve these problems, complexing agents, such as a chelating agent, are added to a finishing agent, the metal impurity in liquid is caught as a water-soluble stable complex, and the method of preventing adhesion on a substrate front face is proposed. For example, in JP,50-158281,A, it has proposed adding complexing agents, such as cyanidation ammonium and ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA), in a tetra-alkyl ammonium hydroxide water solution, and preventing adhesion of the metal impurity to a semi-conductor substrate front face in it. In JP,3-219000,A, in chelating agents, such as a catechol and tiron, and JP,5-275405,A, it added to complexing agents, such as a phosphonic acid system chelating agent or condensed phosphoric acid, complexing agents, such as a hydrazone derivative, were added to alkaline penetrant removers, such as [ammonia + hydrogen-peroxide + water], in JP,6-163495,A, respectively, metal impurity adhesion in a substrate was prevented, and it has proposed attaining the substrate front face which does not have metal contamination with particle and organic substance contamination by this.

[0007] However, although antisticking or the removal effectiveness was seen about the specific metal (for example, Fe) when these complexing agents were added, there was a problem that sufficient effectiveness was not acquired even if the effectiveness of the above-mentioned complexing agent is very small about metals other than Fe which is easy to pollute processing liquid and a substrate (for example, aluminum) and it adds a lot of complexing agents. Although the approach of washing a substrate by the [ammonia + hydrogen-peroxide + water] penetrant remover which added chelating agents, such as a phosphonic acid system chelating agent, and subsequently carrying out a rinse in a fluoric acid water solution 1 ppm or more is proposed in JP,6-216098,A in order to solve this problem By this approach, at the penetrant remover which added the phosphonic acid system chelating agent, since aluminum contamination on the front face of a substrate cannot fully be reduced, it is said that etching will remove aluminum using a fluoric acid water solution 1 ppm or more at a back process. thus, the conventional metal antisticking approach -- effectiveness -- enough -- \*\*\*\* -- it cannot say -- case defecation of a substrate is required -- a back process -- metal contamination -- not removing -- it did not obtain, but thereby, the routing counter increased and it had become the cause of production cost increase. Thus, although antisticking is tried by addition of various complexing agents in order to prevent the metal impurity contamination to a base front face from a surface treatment constituent, still sufficient improvement is not made but a pollution-control technique is in the present condition which is not yet attained.

[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention is made in order to solve the above-mentioned problem, it prevents contamination of the metal impurity from a surface treatment constituent to a base front face, and aims at offering the surface treatment approach of the base using the surface treatment constituent and it which can attain a stable very pure base front face.

[0009]

[Means for Solving the Problem] This invention is attained based on new knowledge that the antisticking effectiveness of the metal impurity from processing liquid to a base improves remarkably compared with the case where the number of complexing agents is one when addition content of two or more sorts of specific complexing agents is carried out as a metal adherent into a surface treatment constituent. In the surface treatment constituent with which the summary of this invention contains a complexing agent as a metal adherent in a liquid medium namely, this complexing agent The complexing agent which has the OH radical and/or one or more O-radicals

which were combined with the carbon atom which has an annular frame in the molecular structure, and constitutes this ring, (A group) And (B group) it consists in the surface treatment approach of the surface treatment constituent which consists of a complexing agent respectively chosen from each group of a complexing agent which has one or more nitrogen atoms which are donor atoms in the molecular structure at least one sort, and the base using this surface treatment constituent.

[0010]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, this invention is explained to a detail. The surface treatment constituent of this invention is characterized by containing two or more sorts of specific complexing agents as a metal adherent in it. Two or more sorts of these specific complexing agents consist of one or more sorts of complexing agents chosen from A group defined below, and one or more sorts of complexing agents chosen from B group. In addition, the surface-preparation constituent in this invention is a generic name of a finishing agent used for the purpose of washing of a base, etching, polish, membrane formation, etc.

[0011] The complexing agent of A group is a complexing agent which has the OH radical and/or one or more O-radicals which were combined with the carbon atom which has an annular frame in the molecular structure, and constitutes this ring. any of the annular frame corresponding to an alicyclic compound, an aromatic compound, or a heterocyclic compound as an annular frame in the molecular structure -- \*\*\*\*\* -- these annular frames -- the inside of the molecular structure -- those or more with one -- in addition -- and it has the OH radical and/or one or more O-radicals which were combined with the carbon atom which constitutes this ring. Although what is shown below as an example of such a complexing agent is mentioned, it is not limited to especially these. moreover, although an example is illustrated as a compound which has an OH radical, corresponding salts, such as the ammonium salt and an alkali-metal salt, are also included -- it comes out.

[0012] (1) The phenols which have one OH radical and its derivative phenol, cresol, ethylphenol, t-butylphenol, a methoxy phenol, salicyl alcohol, chlorophenol, an aminophenol, amino cresol, amidol, p-(2-aminoethyl) phenol, a salicylic acid, o-salicylanilide, a naphthol, naphtholsulfonic acid, a 7-amino-4-hydroxy-2-naphthalene disulfon acid, etc.

[0013] (2) The phenols which have two or more OH radicals, and its derivative catechol, Resorcinol, a hydroquinone, 4-methyl pyrocatechol, 2-methyl hydroquinone, Pyrogallol, 1 and 2, 5-benzene triol, 1 and 3, 5-benzene triol, 2-methyl phloroglucinol, 2 and 4, a 6-trimethyl phloroglucinol, 1, 2, 3, 5-benzene tetra-oar, benzenehexol, tiron, Amino resorcinol, 2, 4-dihydroxy benzaldehyde, 3, 4-dihydroxy benzaldehyde, A dihydroxy acetophenone, 3,4-dihydroxybenzoic acid, a gallic acid, 2, 3, 4-trihydroxy benzoic acid, 2, a 4-dihydroxy-6-methyl benzoic acid, Naphthalene diol, naphthalenetriol, a nitro naphthol, naphthalene tetra-oar, Binaphthyl diol, 4, 5-dihydroxy -2, 7-naphthalene disulfon acid, 1, 8-dihydroxy -3, 6-naphthalene disulfon acid, 1 and 2, 3-anthracene triol, 1, 3, 5-tris [(2, 3-dihydroxybenzoyl) (amino) methyl benzene] [MECAM], 1, 5, 10-tris (2, 3-dihydroxybenzoyl) - 1, 5, 10-thoria ZADEKAN [3 and 4-LICAM], 1, 5, 9-tris (2, 3-dihydroxybenzoyl) - 1, 5, a 9-SAIKUROTORI aza-tridecane [common names 3 and 3 and 4-CYCAM], 1, 3, and 5-tris [(2, 3-dihydroxybenzoyl) carbamide] benzene [TRIMCAM], en TEROBA cutin, ENANSIROENTEROBA cutin, etc.

[0014] (3) a hydroxy benzophenones dihydroxy benzophenone, 2 and 3, 4-trihydroxy benzophenone, 2, 6-dihydroxy-4-methoxybenzophenone, 2, 2', and 5 and 6 -- a - tetra-hydroxy benzophenone, 2, 3', '4, 4', 6-pentahydroxy benzophenone, etc.

[0015] (4) Hydroxy benzanilides o-hydroxy benzanilide etc.

(5) Hydroxy anil glyoxal screw (2-hydroxy anil) etc.

(6) Hydroxy biphenyls biphenyl tetra-oar etc.

[0016] (7) Hydroxy quinones and derivative [ of those ] 2, 3-dihydroxy-1,4-naphthoquinone, 5-hydroxy-1,4-naphthoquinone, dihydroxyanthraquinone, 1, 2-dihydroxy-3-(aminomethyl) anthraquinone-N, and N'-2 acetic acid [alizarin comp Lexan], trihydroxy anthraquinone, etc.

[0017] (8) diphenyl or the triphenyl alkane derivative diphenylmethane -2, - diol, 4, 4', 4''-triphenylmethane color triol, and 2 '4, 4'-dihydroxy FUKUSON, and 4 and 4 -- ' - dihydroxy-3-methyl FUKUSON, pyrocatechol violet [PV], etc.

[0018] (9) Phenol derivative ethylenediamine JIORUTO hydroxyphenyl acetic-acid [ of alkylamine ] [EDDHA], N, N-bis(2-hydroxybenzyl) ethylenediamine-N, and N-2 [acetic-acid HBED]

ethylenediamine dihydroxy methylphenyl acetic acid [EDDHMA] etc.

[0019] (10) The phenol derivative 3 of alkyl ether, 3'-ethylene dioxy diphenol, etc.

[0020] (11) The phenols which have azo and its derivative 4, the 4'-screw (3, 4-dihydroxyphenylazo) -2, 2'-stilbene-disulfonic-acid 2 ammonium [SUCHIRUBAZO], 2, 8-dihydroxy-1-(8-hydroxy - 3, 6-disulfo-1-naphthylazo)-3, 6-naphthalene disulfon acid, An o and o'-dihydroxy azobenzene, 2-hydroxy-1-(2-hydroxy-5-methyl phenylazo)-4-naphthalene sulfonic-acid [calmagite], a chloro hydroxy phenylazo naphthol, 1'2-dihydroxy-6-nitro-1, and 2' -- a - azo naphthalene-4-sulfonic acid [the ERIO chromium black T] -- 2-hydroxy-1-(2-hide ROKISHI-4-sulfo-1-naphthylazo)-3, 6-naphthalene disulfon acid, 5-chloro-2-hide ROKISHI-3-(2, 4-dihydro KISHIFE nil azo) benzenesulfonic acid [RUMOGARION], 2-hydroxy-1-(2-hydroxy-4-sulfo-1-naphthylazo)-3-naphthalene acid [NN], 1, 8-dihydroxy-2-(4-sulfophenylazo)-3, 6-naphthalene disulfon acid, 1, 8-dihydroxy -2, the 7-screw (5-chloro-2-hydroxy-3-sulfophenylazo) -3, 6-naphthalene disulfon acid, 1, 8-dihydroxy -2, the 7-screw (2-sulfophenylazo) -3, 6-naphthalene disulfon acid, 2-[3-(2, 4, - dimethyl phenylamino carboxy)-2-hydroxy-1-naphthylazo]-3-hydroxy benzenesulfonic acid, 2-[3-(2, 4, - dimethyl phenylamino carboxy)-2-hydroxy-1-naphthylazo] phenol, etc.

[0021] (12) The heterocyclic compounds which has an OH radical and the derivative eight quinolinol of those, a 2-methyl-eight quinolinol, quinoline diol, 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol, 2-amino - 4, 6, 7-pteridine triol, 5 and 7, and - tetra-hydroxy flavone [luteolin], and 3'4'3, 3' bis[ - ] [N and N-bis (carboxymethyl) aminomethyl] fluorescein [calcein], 2, 3-hydroxy pyridine, etc.

[0022] (13) The alicyclic compounds which has an OH radical and the derivative of those, cyclopentanol, a clo contest acid, a cyclohexanol, cyclohexane diol, dihydroKISHIJIKI noil, a tropolone, 6-isopropyl tropolone, etc.

[0023] The surface treatment constituent of this invention needs to contain at least one sort of complexing agents chosen from the above-mentioned A group as a metal adherent. The cleanliness level, complexing agent cost which are required of a substrate front face in selection of a complexing agent, It judges synthetically from the chemical stability in the surface treatment constituent to add etc. Although it cannot generally say that which complexing agent is most excellent since it is chosen, in respect of the metal antisticking effectiveness in the case of the content regularity in a surface treatment constituent The phenols which have two or more OH radicals, such as a phenol derivative of alkylamines, such as an ethylenediamine JIORUTO hydroxyphenyl acetic acid [EDDHA], a catechol, and tiron, especially, and its derivative are excellent, and it is used preferably. Moreover, in respect of chemical stability, the phenol derivative of alkylamines, such as an ethylenediamine JIORUTO hydroxyphenyl acetic acid [EDDHA], is excellent, and in respect of the production cost of a complexing agent, an eight quinolinol, a catechol, tiron, etc. are excellent, respectively, and when thinking these as important, it is used preferably. Furthermore, since that in which a complexing agent has a sulfonic group and a carboxyl group in addition to an OH radical is excellent in both the metal antisticking effectiveness and chemical stability, it is desirable.

[0024] The complexing agent of B group is a complexing agent which has one or more nitrogen atoms which are donor atoms in the molecular structure. In this invention, the nitrogen atom which is a donor atom means the nitrogen atom which can supply an electron required for coordinate bond with a metal. As a coordination radical which has such a nitrogen atom, the amino group, an imino group, a nitrilo group (the 3rd nitrogen atom), a thiocyanate radical, the hydroxy amino group, a hydroxyimino group, a nitro group, a nitroso group, a hydrazino radical, a hydrazono group, a hydrazo radical, azo, an AZOKISHI radical, a diazonium radical, an azide radical, etc. are mentioned. Although what is specifically shown below is mentioned as a complexing agent which has these coordination radicals, it is not limited to especially these.

[0025] (1) Monoamine ethylamine, isopropylamine, a vinyl amine, diethylamine, a dipropyl amine, N-methylethyl amine, triethylamine, benzylamine, an aniline, a toluidine, ethylaniline, a xylylidine, a CHIMIRU amine, 2 and 4, a 6-trimethyl aniline, a diphenylamine, N-methyl diphenylamine, a biphenyllyl amine, a benzidine, a chloroaniline, a nitroso aniline, an aminobenzene sulfonic acid, an aminobenzoic acid, etc.

[0026] (2) Diamine and polyamine ethylenediamine, propylenediamine, trimethylene diamine, a hexamethylenediamine, diethylenetriamine, diaminobenzene, toluene diamine, N-methyl phenylenediamine, triamino benzene, an amino diphenylamine, diamino phenylamine, etc.

[0027] (3) Amino alcohol ethanolamine, 2-amino-1-butanol, 2-amino-2-methyl-1-propanol, 2-amino-2-ethyl-1,3-propanediol, 2-(ethylamino) ethanol, 2, and 2'-imino JIETA Norian, dimethylethanolamine, diethyl ethanolamine, ethyl diethanolamine, 3-diethylamino -1, 2-propanediol, triethanolamine, etc.

[0028] (4) An aminophenols aminophenol, a para aminophenol sulfate, a phenol (methylamino), amino resorcinol, etc.

[0029] (5) An amino acid glycine, glycine ethyl ester, a sarcosine, an alanine, aminobutyric acid, a norvaline, a valine, isovaline, a norleucine, a leucine, an isoleucine, a serine, L-threonine, a cysteine, a cystine, a methionine, an ornithine, a lysine, an arginine, citrulline, an aspartic acid, an asparagine, glutamic acid, a glutamine, beta-hydroxyglutamic acid, N-acetyl glycine, a glycyglycine, a jig lysyl glycine, a phenylalanine a thyrosin, L-thyroxine, N-phenylglycine, N-benzoyl glycine, etc.

[0030] (6) Iminocarboxylic acid imino 2 acetic acid, nitrilotriacetic acid, NITORIRO 3 propionic acid, Ethylenediamine 2 acetic acid [EDDA], ethylenediaminetetraacetic acid [EDTA], Hydroxyethyl ethylenediaminetetraacetic acid [EDTA-OH], a transformer -1, 2-diamino cyclohexane 4 acetic acid [CyDTA], Dihydroxyethyl [glycine DHGE] diamino propanol 4 acetic acid [DPTA-OH], Diethylenetriamine pentaacetic acid [DTPA] ethylenediamine 2 propione 2 acetic acid [EDDP], Glycol ether diamine 4 acetic acid [GEDTA], 1, 6-hexamethylenediamine 4 acetic acid [HDTA], Hydroxy ethylimino 2 acetic acid [HIDA], Methyl EDTA (diaminopropane 4 acetic acid), triethylenetetramine 6 acetic acid [TTHA], 3, 3'-dimethoxy benzidine - N, N, N', N'-4 acetic acid, etc.

[0031] (7) An imino phosphonic acid ethylenediamine-N and N'-screw (methylene phosphonic acid) [EDDPO], ethylenediamine tetrakis (methylene phosphonic acid) [EDTPO], NITORIRO tris (methylene phosphonic acid) [NTPO], diethylenetriamine PENTA (methylene phosphonic acid) [ETTPO], a propylenediamine tetrapod (methylene phosphonic acid) [PDTMP], etc.

[0032] (8) A heterocyclic amine pyridine, conyryne, a lutidine, picoline, 3-PIRIJI Norian, an isonicotinic acid, picolinic acid, an acetyl pyridine, A nitro pyridine, 4-pyridone, a bipyridyl, 2 and 4, 6-tris (2-pyridyl)-1,3,5-triazine [TPTZ], 3-(2-pyridyl)-5, 6-screw (4-sulfonyl) - 1, 2, 4-triazine [PDTs], Pyridines, such as syn-phenyl-2-pyridyl ketoxime [PPKS], A quinoline, a quinaldine, a lepidine, a dimethyl quinoline, an eight quinolinol, A 2-methyl-eight quinolinol, a methoxy quinoline, a chloro quinoline, Quinoline diol, quinaldinic acid, quininic acid, a nitroquinoline, Kinu Lynn, Quinolines, such as kynurenic acid, 8-acetoxy quinoline, and a vicine KONIN acid Isoquinolines, an acridine, 9-acridone, phenanthridine, Naphth quinolines, such as benzoquinolines, such as benzoquinoline and a benzoisoquinoline, and a naphth quinoline O-phenanthrolin, 2, the 9-dimethyl -1, 10-phenanthroline, Phenanthrolines, such as bathocuproine, a bathocuproine sulfonic acid, bathophenanthroline, a bathophenanthroline sulfonic acid, 2, the 9-dimethyl -4, 7-diphenyl -1, and 10-phenanthroline

[0033] Furthermore, pyrazoles, such as a pyrazole and 5-PIRAROZON, an imidazole, Imidazole derivatives, such as a methyl imidazole, 2-imidazoline, imidazolidine, Benzimidazoles, such as imidazoline, such as an ethylene urea, and imidazolidine, and benzimidazole Hydronalium pyrimidines, such as diazines, such as diazine, a pyrimidine, and pyrazine, a uracil, and a thymine Benzodiazine and dibenzo diazines, such as piperazines, such as a piperazine, cinnoline, and phenazine, Triazine, puddings, oxazole, 4-oxazolone, an isoxazole, OKIAZORU, such as azo KISHIMU, and isoxazoles, 4H-1, 4-oxazine, Oxazine, such as a morpholine, a thiazole and benzothiazoles, iso thiazoles, thiazin, pyrroles, pyrroline and pyrrolidines, Indore, indoline, iso indoles, carbazoles, indigo, and porphyrins

[0034] (9) An amide and imide carbamic acid, carbamic-acid ammonium, an oxamic acid, oxamic-acid ethyl, N-nitro ethyl carbamate, a phenyl isocyanate acid, cull BANIRO nitril, an OKISANIRU acid, a formamide, diacetoamide, capronamide, acrylamide, a lactic-acid amide, cyanoacetamide, an oxamide, succinic amido \*\* salicylamide, a nitro benzamide, a succinimide, maleimide, phthalic imide, etc.

[0035] (10) An anilides HORUMU anilide, an acetanilide, a hydroxy anilide, a chloro anilide, a methoxy acetanilide, OKISANIRIDO, etc.

[0036] (11) A urea, thiourea and its derivative urea, N-methylurea, N, and N'-ethylidene urea, an allophanic acid, the Glico Lulu acid, the oxaluric acid, biuret, N-nitrourea, an AZOJI carvone amide,



thiourea, a methylthio urea, dimethyl thiourea, etc.

[0037] (12) Oximes HORUMU aldoxime, p-benzoquinone dioxime, benzaldoxime, benzildioxime, etc.

[0038] (13) As a hydrazine and hydrazides, such as the thing azobenzene which has the coordination radical which nitrogen combined, azo toluene, Methyl Red, azobenzene dicarboxylic acid, hydroxyazobenzene, and azoxybenzene Phenylhydrazine, para bromophenylhydrazine, para nitrophenylhydrazine, Azo and azoxy compounds, such as N<sup>1</sup> and - phenyl aceto hydrazide, Hydrazo compounds, such as a hydrazobenzene and hydrazo 2 benzoic acid, an OKISA rucksack screw (SARISHIRI DIN hydrazide), A SARISHIRU aldehyde (2-carboxyphenyl) hydrazone, a benzaldehyde hydrazone, Azines, such as hydrazones, such as an acetaldehyde phenylhydrazone, and a benzyldiene azine Thiosemicarbazides, such as semicarbazides, such as diazo compounds, such as diazonium salt, such as azides, such as benzoyl azide, and benzene diazonium chloride, and benzene diazo hydroxide, and a semicarbazide, and thiosemicarbazide

[0039] (14) In addition, nitril, such as azides, such as horse mackerel-ized ammonium and a sodium azide, and an acetonitrile, amidosulfuric acid, imide disulfuric acid, nitride 3 sulfuric acid, thiocyanic acid, ammonium thiocyanate, etc.

[0040] the content in a surface treatment constituent also in the above-mentioned B group -- especially in respect of the metal antisticking effectiveness when fixed, heterocycle type polycyclic amines, such as iminocarboxylic acid, such as amino acid, such as a glycine, imino 2 acetic acid, nitrilotriacetic acid, and ethylenediaminetetraacetic acid [EDTA], an eight quinolinol, and o-phenanthroline, are excellent, and it is used preferably.

[0041] Although the addition of the complexing agent added as a metal adherent does not generally have \*\*\*\*\* since it changes with demand \*\*\*\*\* cleanliness levels on the class of metal impurity in the liquid which is an antisticking object, an amount, and a substrate front face, it is usually 10<sup>-6</sup> - 0.1 % of the weight preferably 10<sup>-7</sup> to 2% of the weight as the total addition in a surface treatment constituent. If too fewer than the above-mentioned addition, it will be hard to discover the metal antisticking effectiveness which is the purpose of this invention, and on the other hand, even if many [ too ], since the danger the effectiveness beyond it is not not only acquired, but that the complexing agent which is a metal adherent will adhere to a base front face by the case becomes high, it is not desirable.

[0042] Especially as a solvent object used as the principal component in the surface treatment constituent of this invention, although not limited, the water solution which dissolved water, electrolysis ion water, an acid, alkali, the oxidizer, the reducing agent, the surfactant, etc. or organic solvents, and also these mixed solutions are usually used. In the alkaline water solution and rare fluoric acid solution which are especially used for washing and etching of a semi-conductor substrate, since the metal impurity in a solution tends [ very ] to adhere to a base front face, it is desirable to add and use a complexing agent for these solutions according to this invention.

[0043] As for the alkaline water solution used for this invention, the pH names generically a larger water solution than 7. Especially as an alkaline component of this water solution, although not limited, ammonia is mentioned as a typical thing. Moreover, quarternary-ammonium-salt hydroxide, such as alkaline salts, such as a hydroxide of alkali metal, such as a sodium hydroxide, a potassium hydroxide, and a calcium hydroxide, or alkaline earth metal, a sodium hydrogencarbonate, and an ammonium hydrogencarbonate, or tetramethylammonium hydroxide (TMAM), trimethyl-2-hydroxyethyl ammonium hydroxide, and a choline, etc. is used. Such alkali does not interfere at all, even if two or more sorts add, and it is used so that the total concentration in [ surface treatment constituent all ] a solution may usually become 0.01 - 30% of the weight. Moreover, the alkali electrolysis ion water obtained by electrolysis of water is also used preferably. Furthermore, into such an alkaline water solution, oxidizers, such as a hydrogen peroxide, may be blended suitably. In a semi-conductor wafer washing process, in case raise in basic wages (there is no oxide film) silicon is washed, etching and the surface dry area of a wafer can be stopped by combination of an oxidizing agent. When blending a hydrogen peroxide with the alkaline water solution of this invention, it is used so that the hydrogen-peroxide concentration in [ surface treatment constituent all ] a solution may usually become the density range which is 0.01 - 30 % of the weight.

[0044] Especially the approach of blending the complexing agent concerning this invention with a

surface treatment constituent is not limited. It may blend with any 1 component or two or more components beforehand among the components (for example, aqueous ammonia, hydrogen peroxide solution, water, etc.) which constitute the surface treatment constituent, and these components may be mixed and used behind, and after mixing the component concerned, you may use it, blending this with this mixed liquor. Moreover, when carrying out addition content of the acids, such as phenols, amino acid, and iminocarboxylic acid, these may be added with the gestalt of an acid and you may add with the gestalt of salts, such as ammonium salt.

[0045] The surface treatment constituent of this invention is used for surface treatment, such as washing of bases, such as the semi-conductor with which metal impurity contamination of a base poses a problem, a metal, glass, ceramics, plastics, the magnetic substance, and a superconductor, etching, polish, and membrane formation. especially -- quantity -- this invention is suitably used for washing of the semi-conductor substrate with which a pure base front face is demanded, and etching. the quantity which the problem of metal impurity adhesion in the substrate which was the trouble of this cleaning method is solved, and does not have metal contamination with particle and organic substance contamination by this washing by this when this invention is applied to alkali cleaning by the penetrant remover which consists of [ammonia + hydrogen-peroxide + water] also especially in washing of a semi-conductor substrate -- since a pure substrate front face is attained, it is very suitable.

[0046] Although the surface treatment constituent of this invention is not yet clear about the reason for demonstrating very good effectiveness to antisticking of a metal impurity, a certain mixed effectiveness happens among two or more sorts of specific metal ions to add, a complexing agent and a metal ion, and it is presumed because a stable water-soluble metal complex object is formed very effectively.

[0047] When using it for washing of a base, using the surface treatment constituent of this invention as a penetrant remover, the method of contacting liquid to a base directly is used. The DIP type cleaning in which fill a penetrant remover to a cleaning tank and a substrate is made immersed to it as such a washing approach, the spray type cleaning which sprays and washes liquid to a substrate, the spin type cleaning which trickles a penetrant remover on a substrate and carries out high-speed rotation are mentioned. In this invention, although a suitable thing is adopted among the above-mentioned washing approaches according to the purpose, DIP type cleaning is used preferably. suitable about washing time amount -- although time amount washing is carried out, it is 30 seconds - 15 minutes more preferably for 10 seconds to 30 minutes. A cleaning effect does not go up only by a throughput worsening, if too long [ if time amount is too short, a cleaning effect is not enough and ], and is meaningless at it. Although washing may be performed in ordinary temperature, it is the purpose which raises a cleaning effect and can also carry out by warming. Moreover, you may make it use together with the washing approach by physical force in the case of washing. For example, the mechanical cleaning using ultrasonic cleaning and a washing brush as the washing approach by such physical force etc. is mentioned.

[0048]

[Example] Next, although the concrete mode of this invention is explained using an example, this invention is not limited at all by the following examples, unless the summary is exceeded. Examples 1-15 and the example 1 of a comparison - 12 aqueous ammonia (30 % of the weight), hydrogen peroxide solution (31 % of the weight), and water were mixed by the capacity factor of 0.25:1:5, the obtained mixed solution was used as the aqueous solvent of a principal component, to this aqueous solvent, specified quantity addition of two or more sorts of various specific complexing agents of this invention given in Table -1 was carried out as a metal adherent, and the surface treatment constituent of this invention was prepared. For a comparison, among the complexing agents used for this aqueous solvent in the example In addition, one sort of things which carried out complexing agent addition, The catechol, tiron which are a complexing agent given in JP,3-219000,A, What added the catechol + citric acid, the thing which added EDTPO [ethylenediamine tetrakis (methylphosphonic acid)] which is the complexing agent of a publication to JP,5-275405,A, The thing which added the OKISA rucksack screw (SARISHIRI DIN hydrazide) which is the complexing agent of a publication to JP,6-163495,A, and the thing which does not add any complexing agent also prepared.

[0049] In this way, after adding aluminum and 10ppb of Fe(s) at a time in the prepared surface treatment liquid as a chloride respectively, the pure silicon wafer (p mold, CZ, field bearing (100)) was immersed in it for 10 minutes. During immersion, the solution temperature of surface treatment liquid warmed and was held at 40-50 degrees C. After carrying out over flow rinse of the silicon wafer after immersion for 10 minutes with ultrapure water, it dried by nitrogen blow and it carried out the quantum of aluminum and Fe adhering to a wafer front face. aluminum and Fe(s) which adhered on the silicon wafer were collected with the mixed liquor of 0.1 % of the weight of fluoric acid, and 1 % of the weight of hydrogen peroxides, measured this amount of metals with the frame loess atomic absorption method, and converted it into substrate surface concentration (atoms/cm<sup>2</sup>). The result is shown in Table -1.

[0050]

[Table 1]

表 - 1

No.	金属付着防止剤 (添加量/重量%)		金属付着量 ( $\times 10^{10}$ atoms/cm <sup>2</sup> )	
	A 群	B 群	A l	F e
実 施 例	1 EDDHA (0.01)	8-キノリノール (0.01)	<9	<6
	2 EDDHA (0.01)	クマリン (0.01)	<9	<6
	3 EDDHA (0.01)	o-フェナントロリン (0.01)	<9	<6
	4 カテコール (0.01)	8-キノリノール (0.01)	<9	<6
	5 タイロン (0.01)	8-キノリノール (0.01)	<9	<6
	6 タイロン (0.01)	o-フェナントロリン (0.01)	<9	<6
	7 タイロン (0.01)	クマリン (0.01)	<9	<6
	8 タイロン (0.01)	イミノ2酢酸 (0.01)	<9	<6
	9 タイロン (0.01)	ニトリロ3酢酸 (0.01)	<9	<6
	10 タイロン (0.01)	EDTA (0.01)	<9	<6
	11 タイロン (0.01)	エチレンジアミン (0.01)	40	<6
	12 タイロン (0.01)	トリエタノールアミン (0.01)	44	<6
	13 タイロン (0.01)	オキサリクヒス(オキシルデノヒトラジト) (0.01)	<9	<6
	14 タイロン (0.01)	アジ化ナトリウム (0.01)	44	<6
	15 タイロン (0.01)	アセトニル (0.01)	18	<6
比 較 例	1 なし		1800	200
	2 EDDHA (0.01)		28	<6
	3 EDDHA (0.1)		27	<6
	4 カテコール (0.01)		330	<6
	5 タイロン (0.01)		300	<6
	6 8-キノリノール (0.01)		1700	77
	7 8-キノリノール (0.1)		130	<6
	8 o-フェナントロリン (0.1)		1800	40
	9 EDTA (0.01)		1700	51
	10 EDTPO (0.1)		330	<6
	11 オキサリクヒス(オキシルデノヒトラジト) (0.1)		1700	<6
	12 カテコール (0.01) + クエン酸 (0.01)		300	<6

[0051] The mixed solution which mixed an example 16 and example of comparison 13 aqueous ammonia (30 % of the weight), hydrogen peroxide solution (31 % of the weight), and water by the capacity factor of 1:1:10, and was obtained was used as the aqueous solvent of a principal component, to this aqueous solvent, specified quantity addition of two sorts of various specific complexing agents of this invention given in Table -2 was carried out as a metal adherent, and the surface treatment constituent of this invention was prepared. In addition, what is added prepared the complexing agent to this aqueous solvent for the comparison.

[0052] In this way, in the prepared surface treatment liquid, the front face was immersed for 10 minutes in the silicon wafer (p mold, CZ, field bearing (100)) polluted with the metal, and washed the metal contamination front face. During immersion, the solution temperature of surface treatment

liquid warmed and was held at 40-50 degrees C. After carrying out over flow rinse of the silicon wafer after immersion for 10 minutes with ultrapure water, it dried by nitrogen blow and it carried out the quantum of the metal on a wafer front face. The metals on a silicon wafer front face were collected with the mixed liquor of 0.1 % of the weight of fluoric acid, and 1 % of the weight of hydrogen peroxides, measured this amount of metals with the frame loess atomic absorption method, and converted it into substrate surface concentration (atoms/cm<sup>2</sup>). The result is shown in Table -2.

[0053]

[Table 2]

表 - 2

N o .	金属付着防止剤 (添加量／重量%)		金属付着量 ( $\times 10^{10}$ atoms/cm <sup>2</sup> )		
	A 群	B 群	A l	F e	C a
洗浄前	—		3500	1100	350
実施例 1 6	EDDHA (0.01)	o-7xナフトリソ (0.005)	<9	30	<6
比較例 1 3	なし		790	990	120

[0054] A contamination metal can also be removed, when about [ that the metal adhesion on a substrate front face from liquid is prevented ] and a substrate front face is polluted with the metal if a substrate is processed using the surface treatment liquid of this invention as shown in Table -2.

[0055]

[Effect of the Invention] By containing two or more sorts of specific complexing agents as a metal adherent, the surface treatment constituent of this invention can prevent metal impurity contamination of aluminum from a surface treatment constituent to a base front face, Fe, etc., and can attain a stable very pure base front face. the quantity which the problem of metal impurity adhesion in the substrate which was the trouble of this cleaning method is solved, and does not have metal contamination with particle and organic substance contamination by this washing by this when this invention is applied to alkali cleaning of the semi-conductor substrate especially represented by [ammonia + hydrogen-peroxide + water] washing etc. -- a pure substrate front face is attained. For this reason, since acid cleaning used after this washing, such as [hydrochloric-acid + hydrogen-peroxide + water] washing, can be omitted and sharp reduction of the cost of clean rooms, such as washing cost and an exhaust air facility, is attained conventionally, it is size the place as for which a semiconductor integrated circuit acts as industrial production Agari.

[0056] In case devices, such as a semi-conductor and liquid crystal, are manufactured, in order to prevent metal impurity adhesion on a substrate front face, the ultrapure water and super-high grade chemical of 0.1 or less ppb are used for wet process, such as etching and washing, for metal high impurity concentration. Furthermore, in order for a metal impurity to mix while in use, it is necessary to exchange these drug solutions frequently. However, since it is not necessary to exchange frequently even if it is not necessary to use the drug solution of a super-high grade and since antisticking is possible even if a lot of metal impurities exist in liquid, and it is polluted with a metal impurity while a drug solution uses it if the surface treatment constituent of this invention is used, sharp reduction of a drug solution and the cost of the management is possible.

[0057] Moreover, in the case of etching of the substrate with which a metal exists in a front face, or washing, if a metal with an ionization tendency higher than the metal processed exists in a penetrant

remover as an impurity, it will adhere to a substrate front face electrochemically, but since a metal impurity will serve as a stable water-soluble metal complex object if the constituent of this invention is used, this can be prevented. Moreover, if the constituent of this invention is applied to the abrasive material slurry which grinds a base, abundant existence is recognized into an abrasive material slurry, and adhesion in the base of the metal impurity condensed in a slurry with polish of a base can be prevented. As mentioned above, the influencing-effectiveness of the finishing agent of this invention is greatest, and very useful industrially.

---

[Translation done.]

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-111224

(43)Date of publication of application : 28.04.1997

(51)Int.Cl.

C09K 3/00  
C09K 3/00  
C11D 7/32  
H01L 21/304

(21)Application number : 08-229441

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEM CORP

(22)Date of filing : 13.08.1996

(72)Inventor : MORINAGA HITOSHI  
FUJISUE MASAYA

(30)Priority

Priority number : 07230700

Priority date : 17.08.1995

Priority country : JP

(54) SURFACE-TREATING COMPOSITION AND SURFACE-TREATMENT OF SUBSTRATE  
USING THE COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a composition effective for preventing the contamination of a substrate surface with metallic impurities transferred from a surface- treating composition and capable of stably forming an extremely clean substrate surface and provide a treating method using the composition.

SOLUTION: This composition contains a complexing agent as a metal deposition preventing agent in a liquid medium. The complexing agent is composed of (A) one or more compounds selected from complexing agents having a cyclic skeleton in the molecular structure and having one or more OH groups and/or O- groups bonded to the carbon atom constituting the ring (e.g. thylon or catechol) and (B) one or more compounds selected from complexing agents having one or more nitrogen atoms as donor atoms in the molecular structure (e.g. quinolinol or EDTA).

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 28.04.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 17.06.2003

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-111224

(43) 公開日 平成9年(1997)4月28日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 K 3/00	1 1 2 1 0 8		C 0 9 K 3/00	1 1 2 Z 1 0 8 B
C 1 1 D 7/32 H 0 1 L 21/304	3 4 1		C 1 1 D 7/32 H 0 1 L 21/304	3 4 1 L

審査請求 未請求 請求項の数8 F D (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願平8-229441	(71) 出願人	000005968 三菱化学株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
(22) 出願日	平成8年(1996)8月13日	(72) 発明者	森永 均 福岡県北九州市八幡西区黒崎城石1番1号 三菱化学株式会社黒崎開発研究所内
(31) 優先権主張番号	特願平7-230700	(72) 発明者	藤末 昌也 福岡県北九州市八幡西区黒崎城石1番1号 三菱化学株式会社黒崎開発研究所内
(32) 優先日	平7(1995)8月17日	(74) 代理人	弁理士 長谷川 一 (外2名)
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

(54) 【発明の名称】 表面処理組成物及びそれを用いた基体表面処理方法

(57) 【要約】

【目的】 表面処理組成物から基体表面への金属不純物の汚染を防止し、安定的に極めて清浄な基体表面を達成する事ができる表面処理組成物及びそれを用いた基体の表面処理方法を提供する。

【解決手段】 液媒体中に金属付着防止剤として錯化剤を含有する表面処理組成物において、該錯化剤は、(A群)分子構造中に環状骨格を有し、且つ該環を構成する炭素原子に結合したOH基及び／又はO<sup>-</sup>基を1つ以上有する錯化剤(例えば、タイロン、カテコール)、及び(B群)分子構造中にドナー原子である窒素原子を1つ以上有する錯化剤(例えば、キノリノール、EDTA)の各群から各々少なくとも1種選ばれる錯化剤からなる表面処理組成物及びこの表面処理組成物を用いる基体の表面処理方法。

**【特許請求の範囲】**

【請求項1】液媒体中に金属付着防止剤として錯化剤を含有する表面処理組成物において、該錯化剤は、(A群)分子構造中に環状骨格を有し、且つ該環を構成する炭素原子に結合したOH基及び／又はO<sup>-</sup>基を1つ以上有する錯化剤、及び(B群)分子構造中にドナー原子である窒素原子を1つ以上有する錯化剤の各群から各々少なくとも1種選ばれる錯化剤からなる事を特徴とする表面処理組成物。

【請求項2】前記B群においてドナー原子である窒素原子を1つ以上有する錯化剤が、アミノ基、イミノ基、ニトリロ基(第3窒素原子)、チオシアネート基、ヒドロキシアミノ基、ヒドロキシイミノ基、ニトロ基、ニトロソ基、ヒドラジノ基、ヒドラゾノ基、ヒドラゾ基、アゾ基、アゾキシ基、ジアゾニウム基及びアジド基から選ばれる少なくとも1種の配位基を有する事を特徴とする請求項1に記載の表面処理組成物。

【請求項3】前記A群の錯化剤はOH基及び／又はO<sup>-</sup>基を少なくとも2個有し、B群の錯化剤はイミノカルボン酸基又は複素環式多環アミノ基を有することを特徴とする請求項1または2に記載の表面処理組成物。

【請求項4】金属付着防止剤の含有量が10<sup>-7</sup>～2重量%である事を特徴とする請求項1乃至3のいずれか1項に記載の表面処理組成物。

【請求項5】液媒体がアルカリ性水溶液である事を特徴とする請求項1に記載の表面処理組成物。

【請求項6】アルカリ性水溶液がアンモニア及び過酸化水素を含有して成る事を特徴とする請求項5に記載の表面処理組成物。

【請求項7】請求項1～6のいずれか1項に記載の表面処理組成物を用いて基体の表面処理を行う事を特徴とする基体の表面処理方法。

【請求項8】基体が半導体基板である事を特徴とする請求項7に記載の基体の表面処理方法。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明は表面処理組成物及びそれを用いた基体の表面処理方法に係わる。より詳細には、液媒体を主成分とする表面処理組成物を用いて基体の表面処理を行う際、その表面処理組成物から基体表面への金属不純物による汚染を防止し、安定的に極めて清浄な基体表面を達成する事ができる表面処理組成物及びそれを用いた基体の表面処理方法に関するものである。

**【0002】**

【従来の技術】超LSIや、TFT液晶等に代表される各種デバイスの高集積化に伴い、デバイスに使用されている基板表面の清浄化への要求は益々厳しいものになっている。清浄化を妨げるものとして各種物質による汚染があり、汚染の中でも特に金属による汚染はデバイスの電気的特性を劣化させるものであり、かかる劣化を防止

するためにはデバイスが形成される基板表面における金属不純物の濃度を極力低下させる必要がある。そのため、基板表面を洗浄剤により洗浄する事が一般に行われている。

【0003】従来より、この種の洗浄剤には、水、電解イオン水、酸、アルカリ、酸化剤、界面活性剤等の水溶液、あるいは有機溶媒等が一般に使用されている。洗浄剤には優れた洗浄性能と共に、洗浄剤から基板への金属不純物による逆汚染を防止するため、洗浄剤中の不純物濃度が極めて低いレベルである事が要求されている。かかる要求を満たすため、洗浄に使用される半導体用薬品の高純度化が推進され、精製直後の薬品に含まれる金属不純物濃度は、現在の分析技術では検出が難しいレベルにまで達している。このように、洗浄剤中の不純物が検出困難なレベルにまで達しているにもかかわらず、いまだ高清浄な基体表面の達成が難しいのは、洗浄槽において、基板から除去された金属不純物が、洗浄剤それ自体を汚染する事が避けられないためである。すなわち、基体表面から一旦脱離した金属不純物が洗浄剤中に混入して洗浄剤を汚染し、汚染された洗浄剤から金属不純物が基板に付着(逆汚染)してしまうためである。

【0004】半導体洗浄工程においては、[アンモニア+過酸化水素+水]溶液による洗浄(SC-1洗浄)(RCA Review, p.187-206, June(1970)等)が、広く用いられている。本洗浄は通常、40～90℃で行われ、溶液中の組成比としては通常(30重量%アンモニア水):(31重量%過酸化水素水):(水)=0.05:1:5～1:1:5程度で使用に供されている。しかし、本洗浄法は高いパーティクル除去能力や有機物除去能力を持つ反面、溶液中にFeやAl、Zn、Ni等の金属が極微量存在すると、基板表面に付着して逆汚染してしまうという問題がある。このため、半導体洗浄工程においては、通常、[アンモニア+過酸化水素+水]溶液洗浄の後に、[塩酸+過酸化水素+水]溶液洗浄(SC-2洗浄)等の酸性洗浄剤による洗浄を行い、基板表面の金属汚染を除去している。それ故、洗浄工程において、高清浄な表面を効率よく、安定的に得るために、かかる逆汚染を防止する技術が求められていた。

【0005】更に、液中の金属不純物が基板表面に付着する問題は、洗浄工程のみならず、シリコン基板のアルカリエッチングや、シリコン酸化膜の希フッ酸によるエッチング工程等の、溶液を使用する基板表面処理工程全般において大きな問題となっている。希フッ酸エッチング工程では、液中にCuやAu等の貴金属不純物があると、シリコン表面に付着して、キャリアライフタイム等のデバイスの電気的特性を著しく劣化させる。また、アルカリエッチング工程では、液中にFeやAl等の微量金属不純物があると、これらが基板表面に容易に付着してしまい、品質に悪影響を及ぼす。そこで、溶液による表面処理工程におけるかかる汚染を防止する技術も強く



求められている。

【0006】これらの問題を解決するために、表面処理剤にキレート剤等の錯化剤を添加し、液中の金属不純物を安定な水溶性錯体として捕捉し、基板表面への付着を防止する方法が提案されている。例えば、特開昭50-158281では、テトラアルキル水酸化アンモニウム水溶液に、シアン化アンモニウムやエチレンジアミン4酢酸(EDTA)等の錯化剤を添加し、半導体基板表面への金属不純物の付着を防止する事を提案している。特開平3-219000ではカテコール、タイロン等のキレート剤、特開平5-275405ではホスホン酸系キレート剤または縮合リン酸等の錯化剤、特開平6-163495ではヒドラゾン誘導体等の錯化剤を、[アンモニア+過酸化水素+水]等のアルカリ性洗浄液に夫々添加して基板への金属不純物付着を防止し、これによって、パーティクル、有機物汚染と共に、金属汚染のない基板表面を達成する事を提案している。

【0007】しかしながら、これらの錯化剤を添加した場合、特定の金属(例えば、Fe)に関しては付着防止、あるいは除去効果が見られたものの、処理液や基板を汚染しやすいFe以外の金属(例えば、Al)については上記錯化剤の効果が極めて小さく、大量の錯化剤を添加しても十分な効果が得られないという問題があった。この問題を解決するために特開平6-216098ではホスホン酸系キレート剤等のキレート剤を添加した[アンモニア+過酸化水素+水]洗浄液で基板を洗浄し、次いで1ppm以上のフッ酸水溶液でリンスする方法を提案しているが、この方法では、ホスホン酸系キレート剤を添加した洗浄液では基板表面のAl汚染を十分に低減できないため、後工程で1ppm以上のフッ酸水溶液を用いて、Alをエッチングによって除去しようと言うものである。この様に、従来の金属付着防止方法は効果が十分とは言えず、基板の清浄化が必要な場合には、後工程で金属汚染を除去せざるを得ず、これにより、工程数が増えて、生産コスト増大の原因となっていた。このように、表面処理組成物から基板表面への金属不純物汚染を防止するため、様々な錯化剤の添加によって付着防止が試みられているが、いまだ十分な改善がなされず、汚染防止技術はいまだ達成されていない現状にある。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記問題を解決するためになされたものであり、表面処理組成物から基板表面への金属不純物の汚染を防止し、安定的に極めて清浄な基板表面を達成する事ができる表面処理組成物及びそれを用いた基板の表面処理方法を提供する事を目的とするものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は、表面処理組成物中に金属付着防止剤として特定の2種以上の錯化剤を添加含有せしめると、錯化剤が1種の場合に比べ、処理

液から基板への金属不純物の付着防止効果が著しく向上するとの新規な知見に基づいて達成されたものである。すなわち本発明の要旨は、液媒体中に金属付着防止剤として錯化剤を含有する表面処理組成物において、該錯化剤は、(A群)分子構造中に環状骨格を有し、且つ該環を構成する炭素原子に結合したOH基及び/又はO<sup>-</sup>基を1つ以上有する錯化剤、及び(B群)分子構造中にドナー原子である窒素原子を1つ以上有する錯化剤の各群から各々少なくとも1種選ばれる錯化剤からなる表面処理組成物及びこの表面処理組成物を用いた基板の表面処理方法に存する。

【0010】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明の表面処理組成物は、その中に金属付着防止剤として特定の2種以上の錯化剤を含有する事を特徴とするものである。この特定の2種以上の錯化剤は、以下に定義するA群から選択される1種以上の錯化剤と、B群から選択される1種以上の錯化剤からなるものである。なお、本発明における表面処理組成物とは、基板の洗浄、エッチング、研磨、成膜等を目的として用いられる表面処理剤の総称である。

【0011】A群の錯化剤とは、分子構造中に環状骨格を有し、且つ該環を構成する炭素原子に結合したOH基及び/又はO<sup>-</sup>基を1つ以上有する錯化剤である。分子構造中の環状骨格としては、脂環式化合物、芳香族化合物或いは複素環式化合物に対応する環状骨格のいずれでも良く、これらの環状骨格が分子構造中に1つ以上あり、なおかつ、この環を構成する炭素原子と結合したOH基及び/又はO<sup>-</sup>基を1つ以上有するものである。この様な錯化剤の具体例としては以下に示すものが挙げられるが、特にこれらに限定されるものではない。また、具体例は、OH基を有する化合物として例示するが、そのアンモニウム塩、アルカリ金属塩等の対応する塩も包含するものである。

【0012】(1)OH基を1つのみ有するフェノール類及びその誘導体

フェノール、クレゾール、エチルフェノール、*m*-ブチルフェノール、メトキシフェノール、サリチルアルコール、クロロフェノール、アミノフェノール、アミノクレゾール、アミドール、*p*-(2-アミノエチル)フェノール、サリチル酸、*o*-サリチルアニリド、ナフトール、ナフトールスルホン酸、7-アミノ-4-ヒドロキシ-2-ナフタレンジスルホン酸など。

【0013】(2)OH基を2つ以上有するフェノール類及びその誘導体

カテコール、レゾルシノール、ヒドロキノン、4-メチルピロカテコール、2-メチルヒドロキノン、ピロガロール、1, 2, 5-ベンゼントリオール、1, 3, 5-ベンゼントリオール、2-メチルフロログルシノール、2, 4, 6-トリメチルフロログルシノール、1, 2,

3, 5-ベンゼンテトラオール、ベンゼンヘキサオール、タイロン、アミノレゾルシノール、2, 4-ジヒドロキシベンズアルデヒド、3, 4-ジヒドロキシベンズアルデヒド、ジヒドロキシアセトフェノン、3, 4-ジヒドロキシ安息香酸、没食子酸、2, 3, 4-トリヒドロキシ安息香酸、2, 4-ジヒドロキシ-6-メチル安息香酸、ナフタレンジオール、ナフタレントリオール、ニトロナフトール、ナフタレントトラオール、ピナフチルジオール、4, 5-ジヒドロキシ-2, 7-ナフタレンジルスルホン酸、1, 8-ジヒドロキシ-3, 6-ナフタレンジルスルホン酸、1, 2, 3-アントラセントリオール、1, 3, 5-トリス〔(2, 3-ジヒドロキシベンゾイル) アミノ〕メチル〕ベンゼン〕[MECAM]、1, 5, 10-トリス(2, 3-ジヒドロキシベンゾイル)-1, 5, 10-トリアザデカン[3, 4-LICAM]、1, 5, 9-トリス(2, 3-ジヒドロキシベンゾイル)-1, 5, 9-サイクロトリアザトリデカン[通称3, 3, 4-CYCAM]、1, 3, 5-トリス〔(2, 3-ジヒドロキシベンゾイル) カルバミド〕ベンゼン[TRIMCAM]、エンテロバクチン、エナンシロエンテロバクチンなど。

【0014】(3) ヒドロキシベンゾフェノン類

ジヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 6-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2, 2', 5, 6'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2, 3', 4, 4', 6-ペンタヒドロキシベンゾフェノンなど。

【0015】(4) ヒドロキシベンズアニリド類  
o-ヒドロキシベンズアニリドなど。

(5) ヒドロキシアニル類

グリオキザールビス(2-ヒドロキシアニル) など。

(6) ヒドロキシビフェニル類

ビフェニルテトラオールなど。

【0016】(7) ヒドロキシキノン類及びその誘導体  
2, 3-ジヒドロキシ-1, 4-ナフトキノン、5-ヒドロキシ-1, 4-ナフトキノン、ジヒドロキシアントラキノン、1, 2-ジヒドロキシ-3-(アミノメチル) アントラキノン-N, N'-2酢酸[アリザリンコンプレキサン]、トリヒドロキシアントラキノンなど。

【0017】(8) ジフェニルまたはトリフェニルアルカン誘導体

ジフェニルメタン-2, 2'-ジオール、4, 4', 4"-トリフェニルメタントリオール、4, 4'-ジヒドロキシフクソン、4, 4'-ジヒドロキシ-3-メチルフクソン、ピロカテコールバイオレット[PV] など。

【0018】(9) アルキルアミンのフェノール誘導体  
エチレンジアミンジオルトヒドロキシフェニル酢酸[EDDHA]、N, N-ビス(2-ヒドロキシベンジル) エチレンジアミン-N, N-2酢酸[HBED]、エチ

レンジアミンジヒドロキシメチルフェニル酢酸[EDD HMA] など。

【0019】(10) アルキルエーテルのフェノール誘導体

3, 3'-エチレンジオキシジフェノールなど。

【0020】(11) アゾ基を有するフェノール類及びその誘導体

4, 4'-ビス(3, 4-ジヒドロキシフェニルアゾ)-2, 2'-スチルベンジルスルホン酸2アンモニウム[スチルバゾ]、2, 8-ジヒドロキシ-1-(8-ヒドロキシ-3, 6-ジスルホ-1-ナフチルアゾ)-3, 6-ナフタレンジルスルホン酸、o, o'-ジヒドロキシアゾベンゼン、2-ヒドロキシ-1-(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニルアゾ)-4-ナフタレンジルスルホン酸[カルマガイト]、クロロヒドロキシフェニルアゾナフトール、1' 2'-ジヒドロキシ-6-ニトロ-1, 2'-アゾナフタレン-4-スルホン酸[エリオクロームブラックT]、2-ヒドロキシ-1-(2-ヒドロキシ-4-スルホ-1-ナフチルアゾ)-3, 6-ナフタレンジルスルホン酸、5-クロロ-2-ヒドロキシ-3-(2, 4-ジヒドロキシフェニルアゾ) ベンゼンスルホン酸[ルモガリオン]、2-ヒドロキシ-1-(2-ヒドロキシ-4-スルホ-1-ナフチルアゾ)-3-ナフタレン酸[NN]、1, 8-ジヒドロキシ-2-(4-スルホフェニルアゾ)-3, 6-ナフタレンジルスルホン酸、1, 8-ジヒドロキシ-2, 7-ビス(5-クロロ-2-ヒドロキシ-3-スルホフェニルアゾ)-3, 6-ナフタレンジルスルホン酸、1, 8-ジヒドロキシ-2, 7-ビス(2-スルホフェニルアゾ)-3, 6-ナフタレンジルスルホン酸、2-[3-(2, 4-ジメチルフェニルアミノカルボキシ)-2-ヒドロキシ-1-ナフチルアゾ]-3-ヒドロキシベンゼンスルホン酸、2-[3-(2, 4-ジメチルフェニルアミノカルボキシ)-2-ヒドロキシ-1-ナフチルアゾ]フェノールなど。

【0021】(12) OH基を有する複素環式化合物類及びその誘導体

8-キノリノール、2-メチル-8-キノリノール、キノリンジオール、1-(2-ピリジルアゾ)-2-ナフトール、2-アミノ-4, 6, 7-アテリジントリオール、5, 7, 3' 4'-テトラヒドロキシフラボン[ルテオリン]、3, 3'-ビス〔N, N-ビス(カルボキシメチル) アミノメチル〕フルオレセイン[カルセイイン]、2, 3-ヒドロキシピリジンなど。

【0022】(13) OH基を有する脂環式化合物類及びその誘導体、

シクロペンタノール、クロコン酸、シクロヘキサノール、シクロヘキサジオール、ジヒドロキシジキノール、トロポロン、6-イソプロピルトロポロンなど。

【0023】本発明の表面処理組成物は、金属付着防止

剤として上記A群から選ばれる錯化剤を少なくとも1種含有する必要がある。錯化剤の選択にあたっては、基板表面に要求される清浄度レベル、錯化剤コスト、添加する表面処理組成物中における化学的安定性等から総合的に判断し、選択される為、一概にどの錯化剤が最も優れているとは言えないが、表面処理組成物中における含有量一定の際の金属付着防止効果の点では、特にエチレンジアミンジォルトヒドロキシフェニル酢酸[EDDHA]等のアルキルアミンのフェノール誘導体、カテコール、タイロン等のOH基を2つ以上有するフェノール類及びその誘導体が優れており好ましく用いられる。また、化学的安定性の点では、エチレンジアミンジォルトヒドロキシフェニル酢酸[EDDHA]等のアルキルアミンのフェノール誘導体が優れており、錯化剤の生産コストの点では8-キノリノール、カテコール、タイロン等がそれぞれ優れており、これらを重視する場合には好ましく用いられる。更に、錯化剤がOH基に加えて、スルホン酸基、カルボキシル基を有するものが金属付着防止効果、化学的安定性がともに優れているので好ましい。

【0024】B群の錯化剤とは、分子構造中にドナー原子である窒素原子を1つ以上有する錯化剤である。本発明において、ドナー原子である窒素原子とは、金属との配位結合に必要な電子を供給する事ができる窒素原子を言う。この様な窒素原子を有する配位基としては、アミノ基、イミノ基、ニトリロ基(第3窒素原子)、チオシアネート基、ヒドロキシアミノ基、ヒドロキシイミノ基、ニトロ基、ニトロソ基、ヒドラジノ基、ヒドラゾノ基、ヒドラゾ基、アゾ基、アゾキシ基、ジアゾニウム基、アジド基等が挙げられる。これらの配位基を有する錯化剤としては、具体的には以下に示すものが挙げられるが、特にこれらに限定されるものではない。

#### 【0025】(1)モノアミン類

エチルアミン、イソプロピルアミン、ビニルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、N-メチルエチルアミン、トリエチルアミン、ベンジルアミン、アニリン、トルイジン、エチルアニリン、キシリジン、チミルアミン、2,4,6-トリメチルアニリン、ジフェニルアミン、N-メチルジフェニルアミン、ビフェニルアミン、ベンジジン、クロロアニリン、ニトロソアニリン、アミノベンゼンスルホン酸、アミノ安息香酸など。

#### 【0026】(2)ジアミン及びポリアミン類

エチレンジアミン、プロピレンジアミン、トリメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、ジアミノベンゼン、トルエンジアミン、N-メチルフェニレンジアミン、トリアミノベンゼン、アミノジフェニルアミン、ジアミノフェニルアミンなど。

#### 【0027】(3)アミノアルコール類

エタノールアミン、2-アミノ-1-ブタノール、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール、2-アミノ-

2-エチル-1,3-プロパンジオール、2-(エチルアミノ)エタノール、2,2'-イミノジエタノール、ジメチルエタノールアミン、ジエチルエタノールアミン、エチルジエタノールアミン、3-ジエチルアミノ-1,2-プロパンジオール、トリエタノールアミンなど。

#### 【0028】(4)アミノフェノール類

アミノフェノール、p-アミノフェノール硫酸塩、(メチルアミノ)フェノール、アミノレゾルシノールなど。

#### 【0029】(5)アミノ酸類

グリシン、グリシンエチルエステル、サルコシン、アラニン、アミノ酪酸、ノルバリン、バリン、イソバリン、ノルロイシン、ロイシン、イソロイシン、セリン、L-トレオニン、システイン、シスチン、メチオニン、オルニチン、リシン、アルギニン、シトルリン、アスパラギン酸、アスパラギン、グルタミン酸、グルタミン、β-ヒドロキシグルタミン酸、N-アセチルグリシン、グリシルグリシン、ジグリシルグリシン、フェニルアラニン、チロシン、L-チロシン、N-フェニルグリシン、N-ベンゾイルグリシンなど。

#### 【0030】(6)イミノカルボン酸類

イミノ2酢酸、ニトリロ3酢酸、ニトリロ3プロピオン酸、エチレンジアミン2酢酸[EDDA]、エチレンジアミン4酢酸[EDTA]、ヒドロキシエチルエチレンジアミン4酢酸[EDTA-OH]、トランス-1,2-ジアミノシクロヘキサン4酢酸[CyDTA]、ジヒドロキシエチルグリシン[DHGE]、ジアミノプロパノール4酢酸[DPTA-OH]、ジエチレントリアミン5酢酸[DTPA]、エチレンジアミン2プロピオン2酢酸[EDDP]、グリコールエーテルジアミン4酢酸[GEDTA]、1,6-ヘキサメチレンジアミン4酢酸[HDTA]、ヒドロキシエチルイミノ2酢酸[HIDA]、メチルEDTA(ジアミノプロパン4酢酸)、トリエチレントトラミン6酢酸[TTHA]、3,3'-ジメトキシベンジジン-N,N,N',N'-4酢酸など。

#### 【0031】(7)イミノホスホン酸類

エチレンジアミン-N,N'-ビス(メチレンホスホン酸)[EDDPO]、エチレンジアミンテトラキス(メチレンホスホン酸)[EDTPO]、ニトリロトリス(メチレンホスホン酸)[NTPO]、ジエチレントリアミンペンタ(メチレンホスホン酸)[ETTPPO]、プロピレンジアミンテトラ(メチレンホスホン酸)[PDTMP]など。

#### 【0032】(8)複素環式アミン類

ピリジン、コニリン、ルチジン、ピコリン、3-ピリジノール、イソニコチン酸、ピコリン酸、アセチルピリジン、ニトロピリジン、4-ピリドン、ビピリジル、2,4,6-トリリス(2-ピリジル)-1,3,5-トリアジン[TPTZ]、3-(2-ピリジル)-5,6-ビ

ス(4-スルフォニル)-1, 2, 4-トリアジン[P DTS]、syn-フェニル-2-ピリジルケトキシム[PPKS]などのピリジン類、キノリン、キナルジン、レビジン、ジメチルキノリン、8-キノリノール、2-メチル-8-キノリノール、メトキシキノリン、クロキノリン、キノリンジオール、キナルジン酸、キニン酸、ニトロキノリン、キヌリン、キヌレン酸、8-アセトキシキノリン、ピシニコニン酸などのキノリン類、イソキノリン類、アクリジン、9-アクリドン、フェナントリジン、ベンゾキノリン、ベンゾイソキノリンなどのベンゾキノリン類、ナフトキノリンなどのナフトキノリン類、o-フェナントロリン、2, 9-ジメチル-1, 10-フェナントロリン、バソクプロイン、バソクプロインスルホン酸、バソフェナントロリン、バソフェナントロリンスルホン酸、2, 9-ジメチル-4, 7-ジフェニル-1, 10-フェナントロリンなどのフェナントロリン類。

【0033】更に、ピラゾール、5-ピラロゾンなどのピラゾール類、イミダゾール、メチルイミダゾールなどのイミダゾール類、2-イミダゾリン、イミダゾリジン、エチレン尿素などのイミダゾリンおよびイミダゾリジン類、ベンゾイミダゾールなどのベンゾイミダゾール類、ジアジン、ピリミジン、ピラジンなどのジアジン類、ウラシル、チミンなどのヒドロピリミジン類、ビペラジンなどのビペラジン類、シンノリン、フェナジンなどのベンゾジアジンおよびジベンゾジアジン類、トリアジン類、プリン類、オキサゾール、4-オキサゾロン、イソオキサゾール、アゾキシムなどのオキサゾールおよびイソオキサゾール類、4H-1, 4-オキサジン、モルホリンなどのオキサジン類、チアゾールおよびベンゾチアゾール類、イソチアゾール類、チアジン類、ピロール類、ピロリン類およびピロリジン類、インドール類、インドリン類、イソインドール類、カルバゾール類、インジゴ類、ホルフィリン類など。

【0034】(9) アミド及びイミド類

カルバミン酸、カルバミド酸アンモニウム、オキサミド酸、オキサミド酸エチル、N-ニトロカルバミド酸エチル、カルバニル酸、カルバニロニトリル、オキサニル酸、ホルムアミド、ジアセトアミド、ヘキサナミド、アクリルアミド、乳酸アミド、シアノアセトアミド、オキサミド、スクシンアミド、サリチルアミド、ニトロベンズアミド、スクシンイミド、マレイミド、フタル酸イミドなど。

【0035】(10) アニリド類

ホルムアニリド、アセトアニリド、ヒドロキシアニリド、クロロアニリド、メトキシアセトアニリド、オキサニリドなど。

【0036】(11) 尿素、チオ尿素及びその誘導体  
尿素、N-メチル尿素、N, N'-エチリデン尿素、アロファン酸、グリコルル酸、オキサルル酸、ピウレッ

ト、N-ニトロ尿素、アゾジカルボンアミド、チオ尿素、メチルチオ尿素、ジメチルチオ尿素など。

【0037】(12) オキシム類

ホルムアルドキシム、p-ベンゾキノンジオキシム、ベンズアルドキシム、ベンジルジオキシムなど。

【0038】(13) 窒素同士が結合した配位基を有するもの

アゾベンゼン、アゾトルエン、メチルレッド、アゾベンゼンジカルボン酸、ヒドロキシアゾベンゼン、アゾキシベンゼンなどのヒドラジン及びヒドラジド類として、フェニルヒドラジン、p-ブプロモフェニルヒドラジン、p-ニトロフェニルヒドラジン、N', -フェニルアセトヒドラジドなどのアゾおよびアゾキシ化合物類、ヒドラゾベンゼン、ヒドラゾ2安息香酸などのヒドラゾ化合物類、オキサリックビス(サリシリデンヒドラジド)、サリシルアルデヒド(2-カルボキシフェニル)ヒドラゾン、ベンズアルデヒドヒドラゾン、アセトアルデヒドフェニルヒドラゾンなどのヒドラゾン類、ベンジリデンアジンなどのアジン類、ベンゾイルアジドなどのアジド類、ベンゼンジアゾニウムクロリドなどのジアゾニウム塩類、ベンゼンジアゾヒドロキシドなどのジアゾ化合物類、セミカルバジドなどのセミカルバジド類、チオセミカルバジドなどのチオセミカルバジド類など。

【0039】(14) その他

アジ化アンモニウム、アジ化ナトリウムなどのアジ化合物類、アセトニトリルなどのニトリル類、アミド硫酸、イミド2硫酸、ニトリド3硫酸、チオシアン酸、チオシアン酸アンモニウムなど。

【0040】上記B群の中でも、表面処理組成物における含有量一定の際の金属付着防止効果の点では、特にグリシン等のアミノ酸類、イミノ2酢酸、ニトリロ3酢酸、エチレンジアミン4酢酸[EDTA]等のイミノカルボン酸類、8-キノリノール、o-フェナントロリン等の複素環式多環アミン類が優れており好ましく用いられる。

【0041】金属付着防止剤として加えられる錯化剤の添加量は、付着防止対象である液中の金属不純物の種類と量、基板表面に要求せれる清浄度レベルによって異なるので一概には決められないが、表面処理組成物中の総添加量として、通常 $10^{-7}$ 〜2重量%、好ましくは $10^{-6}$ 〜0.1重量%である。上記添加量より少なすぎると本発明の目的である金属付着防止効果が発現し難く、一方、多すぎてもそれ以上の効果が得られないだけでなく、場合により基体表面に金属付着防止剤である錯化剤が付着する危険性が高くなるので好ましくない。

【0042】本発明の表面処理組成物中の主成分となる液媒体としては、特に限定されないが、通常、水、電解イオン水、酸、アルカリ、酸化剤、還元剤、界面活性剤等を溶解した水溶液、或いは有機溶媒、更にはこれらの混合溶液が用いられる。特に、半導体基板の洗浄やエッ

チングに用いられるアルカリ性水溶液や希フッ酸溶液においては、溶液中の金属不純物が基体表面に極めて付着し易いため、これらの溶液に、本発明に従い錯化剤を添加して使用するのが好ましい。

【0043】本発明に使用されるアルカリ性水溶液とは、そのpHが7よりも大きい水溶液を総称するものである。この水溶液のアルカリ性成分としては、特に限定されないが、代表的なものとしてアンモニアが挙げられる。また、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム等のアルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素アンモニウム等のアルカリ性塩類、或いはテトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAM)、トリメチルー2-ヒドロキシエチルアンモニウムヒドロキシド、コリン等の第4級アンモニウム塩ヒドロキシドなども用いられる。これらのアルカリは、2種以上添加しても何等差し支えなく、通常表面処理組成物全溶液中における全濃度が0.01～30重量%になるように用いられる。また、水の電解によって得られるアルカリ電解イオン水も好ましく用いられる。さらに、このようなアルカリ性水溶液中には過酸化水素等の酸化剤が適宜配合されていても良い。半導体ウェハ洗浄工程において、ベア(酸化膜のない)シリコンを洗浄する際には、酸化剤の配合により、ウェハのエッチングや表面荒れを抑える事ができる。本発明のアルカリ性水溶液に過酸化水素を配合する場合には、通常表面処理組成物全溶液中の過酸化水素濃度が0.01～30重量%の濃度範囲になるように用いられる。

【0044】本発明に係わる錯化剤を表面処理組成物に配合する方法は特に限定されない。表面処理組成物を構成している成分(例えば、アンモニア水、過酸化水素水、水等)の内、いずれか一成分、あるいは複数成分にあらかじめ配合し、後にこれらの成分を混合して使用しても良いし、当該成分を混合した後に該混合液にこれを配合して使用しても良い。また、フェノール類、アミノ酸類、イミノカルボン酸類等の酸類を添加含有せしめる場合には、これらを酸の形態で添加しても良いし、アンモニウム塩等の塩の形態で添加しても良い。

【0045】本発明の表面処理組成物は基体の金属不純物汚染が問題となる半導体、金属、ガラス、セラミックス、プラスチック、磁性体、超伝導体等の基体の、洗浄、エッチング、研磨、成膜等の表面処理に用いられる。特に、高清浄な基体表面が要求される半導体基板の洗浄、エッチングには本発明が好適に使用される。半導体基板の洗浄の中でも特に[アンモニア+過酸化水素+水]からなる洗浄液によるアルカリ洗浄に本発明を適用すると、該洗浄法の問題点であった基板への金属不純物付着の問題が改善され、これにより該洗浄によって、パーティクル、有機物汚染と共に、金属汚染のない高清浄な基板表面が達成されるため、極めて好適である。

【0046】本発明の表面処理組成物が、金属不純物の

付着防止に極めて良好な効果を発揮する理由については、いまだ明らかではないが、添加する特定の2種以上の錯化剤と金属イオンの間に何らかの混合効果が起こり、安定な水溶性金属錯体が極めて効果的に形成されるためと推定される。

【0047】本発明の表面処理組成物を洗浄液として基体の洗浄に用いる場合には、液を直接、基体に接触させる方法が用いられる。このような洗浄方法としては、洗浄槽に洗浄液を満たして基板を浸漬させるディップ式クリーニング、基板に液を噴霧して洗浄するスプレー式クリーニング、基板上に洗浄液を滴下して高速回転させるスピンスクリーニング等が挙げられる。本発明においては、上記洗浄方法の内、目的に応じ適当なものが採用されるが、好ましくはディップ式クリーニングが用いられる。洗浄時間については、適当な時間洗浄されるが、好ましくは10秒～30分、より好ましくは30秒～15分である。時間が短すぎると洗浄効果が十分でなく、長すぎるとスループットが悪くなるだけで、洗浄効果は上がらず意味がない。洗浄は常温で行っても良いが、洗浄効果を向上させる目的で、加温して行う事もできる。また、洗浄の際には、物理力による洗浄方法と併用させても良い。このような物理力による洗浄方法としては、たとえば、超音波洗浄、洗浄ブラシを用いた機械的洗浄などが挙げられる。

【0048】

【実施例】次に実施例を用いて、本発明の具体的態様を説明するが、本発明はその要旨を越えない限り以下の実施例により何ら限定されるものではない。

実施例1～15及び比較例1～12

アンモニア水(30重量%)、過酸化水素水(31重量%)及び水を0.25:1:5の容量比で混合して、得られた混合溶液を主成分の水性溶媒とし、この水性溶媒に、金属付着防止剤として表-1に記載の本発明の特定の2種以上の各種錯化剤を所定量添加し、本発明の表面処理組成物を調製した。なお、比較のため、該水性溶媒に、実施例で用いた錯化剤の内1種の錯化剤添加したものの、特開平3-219000に記載の錯化剤であるカテコール、タイロン、カテコール+クエン酸を添加したものの、特開平5-275405に記載の錯化剤であるEDTPO〔エチレンジアミンテトラキス(メチルホスホン酸)〕を添加したものの、特開平6-163495に記載の錯化剤であるオキサリックス(サリシリデンヒドラジド)を添加したものの、及び錯化剤を一切添加しないものも調製した。

【0049】こうして調製した表面処理液に、Al及びFeを10ppbずつ、各々塩化物として添加した後、清浄なシリコンウェハ(p型、CZ、面方位(100))を10分間浸漬した。浸漬の間、表面処理液の液温は、加温して40～50℃に保持した。浸漬後のシリコンウェハは、超純水で10分間オーバーフローリンス

した後、窒素ブローにより乾燥し、ウェハ表面に付着したAl及びFeを定量した。シリコンウェハ上に付着したAl及びFeはフッ酸0.1重量%と過酸化水素1重量%の混合液で回収し、フレイムレス原子吸光法により

表-1

該金属量を測定し、基板表面濃度 (atoms/cm<sup>2</sup>) に換算した。その結果を表-1に示す。

【0050】

【表1】

No.		金属付着防止剤 (添加量/重量%)		金属付着量 ( $\times 10^{10}$ atoms/cm <sup>2</sup> )	
		A群	B群	Al	Fe
実施例	1	EDDHA (0.01)	8-キノリノール (0.01)	<9	<6
	2	EDDHA (0.01)	ケリツン(0.01)	<9	<6
	3	EDDHA (0.01)	o-フェナントロリン (0.01)	<9	<6
	4	カテコール (0.01)	8-キノリノール (0.01)	<9	<6
	5	タイロン (0.01)	8-キノリノール (0.01)	<9	<6
	6	タイロン (0.01)	o-フェナントロリン (0.01)	<9	<6
	7	タイロン (0.01)	ケリツン (0.01)	<9	<6
	8	タイロン (0.01)	イミノ酢酸 (0.01)	<9	<6
	9	タイロン (0.01)	ニトロ3酢酸 (0.01)	<9	<6
	10	タイロン (0.01)	EDTA (0.01)	<9	<6
	11	タイロン (0.01)	エチレンジアミン (0.01)	40	<6
	12	タイロン (0.01)	トリエタノールアミン (0.01)	44	<6
	13	タイロン (0.01)	オキソリキス(オキシデントラジト) (0.01)	<9	<6
	14	タイロン (0.01)	γ-ピコリク (0.01)	44	<6
	15	タイロン (0.01)	アセトニル (0.01)	18	<6
比較例	1	なし		1800	200
	2	EDDHA (0.01)		28	<6
	3	EDDHA (0.1)		27	<6
	4	カテコール (0.01)		330	<6
	5	タイロン (0.01)		300	<6
	6	8-キノリノール (0.01)		1700	77
	7	8-キノリノール (0.1)		190	<6
	8	o-フェナントロリン (0.1)		1800	40
	9	EDTA (0.01)		1700	51
	10	EDTPO (0.1)		330	<6
	11	オキソリキス(オキシデントラジト) (0.1)		1700	<6
	12	カテコール (0.01) + ケン酸 (0.01)		300	<6

【0051】実施例16及び比較例13

アンモニア水 (30重量%)、過酸化水素水 (31重量%) 及び水を1:1:10の容量比で混合して得られた混合溶液を主成分の水性溶媒とし、この水性溶媒に、金属付着防止剤として表-2に記載の本発明の特定の2種の各種錯化剤を所定量添加し、本発明の表面処理組成物を調製した。なお、比較のため、該水性溶媒に錯化剤を一切添加しないものも調製した。

【0052】こうして調製した表面処理液に、表面が金属で汚染されたシリコンウェハ (p型、CZ、面方位 (100)) を10分間浸漬し、金属汚染表面を洗浄し

た。浸漬の間、表面処理液の液温は、加温して40〜50℃に保持した。浸漬後のシリコンウェハは、超純水で10分間オーバーフローリンスした後、窒素ブローにより乾燥し、ウェハ表面上の金属を定量した。シリコンウェハ表面上の金属はフッ酸0.1重量%と過酸化水素1重量%の混合液で回収し、フレイムレス原子吸光法により該金属量を測定し、基板表面濃度 (atoms/cm<sup>2</sup>) に換算した。その結果を表-2に示す。

【0053】

【表2】

No.	金属付着防止剤 (添加量/重量%)		金属付着量 ( $\times 10^{10}$ atoms/cm <sup>2</sup> )		
	A群	B群	Al	Fe	Ca
洗浄前	—		3500	1100	350
実施例 16	EDDHA (0.01)	0-7xナフトリソ (0.005)	<9	30	<6
比較例 13	なし		790	990	120

【0057】また、金属が表面に存在する基板のエッチングや洗浄の際には、処理される金属よりイオン化傾向の高い金属が不純物として洗浄液中に存在すると基板表面に電気化学的に付着するが、本発明の組成物を用いれば金属不純物は安定な水溶性金属錯体となるので、これを防止する事が出来る。また、本発明の組成物を基体を研磨する研磨剤スラリーに適用すれば、研磨剤スラリー中に多量存在し、基体の研磨と共にスラリー中に濃縮される金属不純物の基体への付着を防止できる。以上のように、本発明の表面処理剤の波及的効果は絶大であり、工業的に非常に有用である。